



(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :  A01N 43/52, 47/38, 43/78, 43/30, 33/08, 33/04, 43/653, 43/50, 37/10, 25/04, B27K 3/50 // (A01N 43/52, 47:38, 43:653, 43:50, 43:30, 37:10, 33:08, 33:04) (A01N 47/38, 43:653, 43:50, 43:30, 37:10, 33:08, 33:04) (A01N 43/78, 47:38, 43:653, 43:50, 43:30, 37:10, 33:08, 33:04)		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/05955  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. Februar 2000 (10.02.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/04968  (22) Internationales Anmeldedatum: 14. Juli 1999 (14.07.99)		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HR, HU, ID, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, ZA, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: 198 34 028.1 28. Juli 1998 (28.07.98) DE  (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): DR. WOLMAN GMBH [DE/DE]; D-76547 Sinzheim (DE).		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KOBER, Reiner [DE/DE]; Im Schlittweg 20, D-67136 Fußgönheim (DE). PARG, Adolf [DE/DE]; Paray-le-Monial-Strasse 8, D-67098 Bad Dürkheim (DE). KARDORFF, Uwe [DE/DE]; D3,4, D-68159 Mannheim (DE). GÖTTSCHE, Reimer [DE/DE]; Waldstraße 27, D-76532 Baden-Baden (DE).			
(74) Anwalt: WERNER, Frank; BASF Aktiengesellschaft, D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(54) Title: METHOD FOR TREATING WOOD AGAINST THE ATTACK OF HARMFUL FUNGI			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG VON HOLZ GEGEN DEN BEFALL DURCH HOLZSCHÄDIGENDE PILZE			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to multiphase aqueous suspension emulsions containing the following essential constituents a) 1 to 50 % by weight of a fungicidal active substance from the class of the benzimidazoles or benzimidazole-releasing precursors of formulae I.1 to I.4 as microsuspended solid particles; methyl 1-(butylcarbamoyl)-benzimidazole-2-yl-carbamate (I.1), methyl benzimidazole-2-yl-carbamate (I.2), 2-(2'-furyl)-benzimidazole (I.3), 2-(1,3-thiazol-4-yl)-benzimidazole (I.4); b) an emulsion containing b<sub>1</sub>) a fungicidal active substance selected from the compounds having formulae (II.1) to (II.5) [n= 10, 11, 12 (60-70 % or 13)], b<sub>2</sub>) a fungicidal active substance selected from the group of the azoles and/or b<sub>3</sub>) a benzoic acid ester of general formula (IV), wherein the substituents have the following meaning: n = a value from 0 to 3; R = C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl and R<sup>1</sup> = hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl, halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Mehrphasige wässrige Suspensionsemulsionen, enthaltend als wesentliche Komponenten: a) 1 bis 50 Gew.-% eines fungiziden Wirkstoffs aus der Klasse der Benzimidazole oder der sie freisetzenden Vorstufen der Formeln I.1 bis I.4 als mikrosuspendierte Feststoffteilchen, Methyl 1-(butylcarbamoyl)-benzimidazol-2-yl-carbamat (I.1); Methyl benzimidazol-2-yl-carbamat (I.2); 2-(2'-Furyl)-benzimidazol (I.3); 2-(1,3-Thiazol-4-yl)-benzimidazol (I.4); b) einer Emulsion enthaltend b<sub>1</sub>) einen fungiziden Wirkstoff ausgewählt aus Verbindungen der Formeln (II.1 bis II.5 und b<sub>2</sub>) [n = 10, 11, 12 (60-70 %) oder 13] einen fungiziden Wirkstoff ausgewählt aus der Gruppe der Azole und/oder b<sub>3</sub>) einen Benzoësäureester der allgemeinen Formel (IV), wobei die Substituenten die folgenden Bedeutungen haben: n einen Wert von 0 bis 3, R C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl-, R<sup>1</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl-, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy.</p>			

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Republik Korea	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	Kasachstan	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	St. Lucia	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Liechtenstein	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Sri Lanka	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Behandlung von Holz gegen den Befall durch holzschädigende Pilze

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft mehrphasige wässrige Suspensionsemulsionen und deren Verwendung zur Behandlung von Holz gegen den Befall durch holzschädigende Pilze.

10 Die fungizide Wirkung von Fenpropimorph (4-[3-(4-tert.-butylphenyl)-2-methylpropyl]-2,6-cis-dimethylmorpholin) ist allgemein bekannt (vgl. DE-A 26 56 747).

15 Es ist ferner bekannt, Triazolverbindungen im Holzschutz einzusetzen [Propiconazol: US-A 4 079 062; Tebuconazol: EP-A 40 345 bzw. EP-A 52 424; Cyproconazol: EP-A 131 684 bzw. EP-A 555 186].

20 Aus der WO-A 95/16349 sind fungizide Mischungen und sie enthaltende Mittel für den Pflanzenschutz bekannt, welche als Wirksubstanzen Fenpropimorph und eine Triazolverbindung enthalten.

25 Aus der EP-A 72 156 ist die synergistische Wirkung einer Mischung von Fenpropimorph und Prochloraz gegen phytopathogene Pilze bekannt.

Auch synergistische Mischungen von Triazolverbindungen sind im Holzschutz geläufig [Propiconazol + Tebuconazol: EP-A 393 746].

30 Die DE-A 43 40 853 lehrt eine synergistische Mischung zur Verwendung im Holzschutz, welche neben einer Kupferverbindung und einem Alkanolamin eine Triazolverbindung und ein weiteres Fungizid, beispielsweise Fenpropimorph, enthält.

35 Weiterhin ist aus der EP-A 425 857 die synergistische Wirkung einer Mischung aus Fenpropimorph und Epoxiconazol gegen Schadpilze an Materialien bekannt.

40 Die WO 97/39865 beschreibt synergistische Mischungen aus Fenpropimorph und verschiedenen Triazolen zur Verwendung im Holzschutz. Die Kombination solcher Mischungen mit Benzimidazolen bzw. diese freisetzenden Vorstufen wird nicht beschrieben.

45 In der EP 707 445 werden Suspoemulsionen auf der Basis des Triazols Epoxiconazol für den Pflanzenschutz beschrieben. Die dort verwendeten Lösemittel sind jedoch für die Anwendung im Holzschutz nur wenig geeignet, da diese aufgrund ihres hohen Dampfdrucks sich relativ schnell verflüchtigen, was zur Destabilisie-

rung der Ölphase bzw. zum Brechen der Emulsion führen kann. Darüber hinaus besteht für die meisten der in der EP-A 707,745 genannten Lösungsmittel in geschlossenen Hallen das Problem der Ge-  
ruchsbelästigung, wenn an einen Einsatz als Holzbehandlungsmittel  
5 gedacht wird.

Desweiteren unterscheiden sich die Behandlungssysteme im Pflanzenschutz und Holzschutz sehr stark voneinander und dahingehend, dass man in der Regel bei wäßrigen Pflanzenschutz-Tankmix-Spritz-  
10 brühen lediglich eine Emulsionstabilität von in der Regel weniger Stunden benötigt und zusätzlich dann noch diese Tankmixe noch rührwerksunterstützt appliziert werden können. Im Holzschutz sollen dagegen wäßrige Behandlungssysteme über Wochen und Monate stabil sein. Dabei werden typischerweise die vom Holz verbrauchten Emulsionen, Suspoemulsionen oder Mikroemulsionen durch mit Wasser neu angesetzte Behandlungskonzentrate aufgefüllt, ohne daß hierbei die Stabilität einer Tauchbeckenmischung beeinträchtigt werden darf.

20 Somit unterliegen wäßrige Emulsionen, Mikroemulsionen oder z. B. Suspoemulsionen im Gegensatz zum Pflanzenschutz im Holzschutz völlig anderen Qualitätskriterien, so dass nur ansatzweise formuliertechnische Problemlösungen gemäß Stand der Technik aus dem Pflanzenschutz in den Holzschutz übertragen werden können.  
25 Formulierungen mit Carbendazim (BCM) als Biocide, Fungizide und Holzschutzmittel sind in der Literatur vielfach beschrieben. Dabei stellt sich für BCM das Problem, dass praktisch keine wasserunlöslichen Lösemittel bekannt sind, die in der Lage sind, BCM in hoher Konzentration zu lösen und somit mit Tensiden als Emulsion bzw. Mikroemulsion zu stabilisieren. Wasserlösliche Lösungsmittel würden nach der starken Verdünnung dagegen wieder zum Ausfällen bzw. Auskristallisieren von BCM führen.

30 35 Ein Ausweg bieten hier zunächst Salze von BCM, wobei unter Protionierung mit Mineralsäuren der sehr schwach basische Charakter von BCM genutzt wird. So werden in CA 97:51133 Phosphorsäure-Salze von BCM beschrieben. Derartige BCM-Salze sind allerdings in hoher Verdünnung, insbesondere bei Verwendung schwach basischer Leitungswässer für die Praxis völlig ungeeignet, da es sehr schnell zur Deprotonierung, Kristallbildung bzw. Ausfällung von BCM kommen würde, das dann grobpartikulär im Bereich >>10 mm vorliegt, praktisch nicht mehr wirksam ist und sehr schnell sedimentiert.

40 45 Ferner sind niedrige pH-Werte häufig verantwortlich für Korrosion von Holzschutz-Applikationsanlagen.

Eine weitere Möglichkeit bietet sich gemäß JP 03251507 dadurch, dass man die Sedimentation bzw. das Kristallwachstum von BCM mittels Xanthanen unterdrückt. Allerdings führt dies in der Regel zu sehr hohen Xanthan-Anteilen von ca. 0,2% bezogen auf die Anwendungskonzentration bzw. den Tank- bzw. Tauchbeckenmix.

Bezogen auf die Fertigformulierung müßten dann allerdings die Xanthane wie die Wirkstoffe im 100 g-Bereich der Fertigformulierung eingesetzt werden. Dies ist technisch nicht möglich, da sich bereits ab ca. 0,2% Xanthan Gum-Anteilen im Suspoemulsions-Konzentrat eine extrem hohe Viskosität einstellt und derartige Formulierungen nicht mehr fließfähig sind und eher gel-artige bzw. bereits feste Produkte liefern, die verfahrenstechnisch völlig ungeeignet sind.

Der vorliegenden Erfindung lag daher als Aufgabe die Entwicklung von wirkstoffmäßig hochkonzentrierten und flüssigen Formulierungen mit Carbendazim und Wirkstoffen aus der Klasse der Morpholine, Amine und/oder Cycloamine bzw. Triazole zugrunde, die als Suspensionemulsionen zur Applikation im Holzschutz eine gute Lagerstabilität der Suspoemulsion und eine gute Langzeit-Stabilität des wässrigen Anwendungsmittels aufweisen. Ferner sollte soweit möglich auf leicht verdampfbare, geruchsbelästigende, gesundheitsgefährdende und insbesondere chlorhaltige Lösemittel verzichtet werden. Außerdem sollten die Wirkstoffe in hoher Konzentration formuliert werden können.

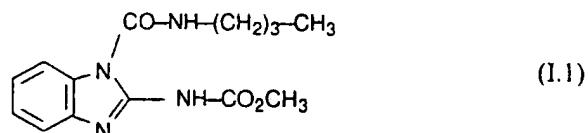
Mit den erfindungsgemäßen Systemen sollte es möglich werden, ökonomisch- und ökologisch-verbesserte Verfahren für den Holzschutz aufzuzeigen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch mehrphasige wässrige Suspensionemulsionen, enthaltend als wesentliche Komponenten

a) 1 bis 50 Gew.% eines fungiziden Wirkstoffs aus der Klasse der Benzimidazole oder der sie freisetzenden Vorstufen der Formeln I.1. bis I.4 als mikrosuspendierte Feststoffteilchen,

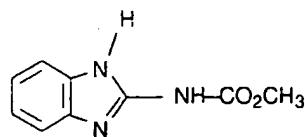
Methyl 1-(butylcarbamoyl)-benzimidazol-2-yl-carbamat  
(I.1)

45



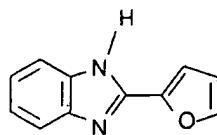
Methyl benzimidazol-2-yl-carbamat (I.2)

5



(I.2)

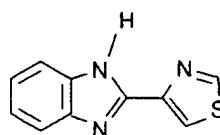
10



(I.3)

15

15



(I.4)

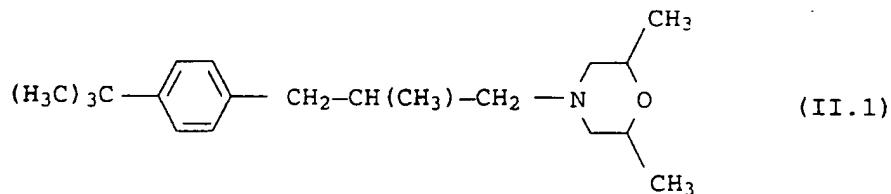
20

b) einer Emulsion enthaltend

b<sub>1</sub>) einen fungiziden Wirkstoff ausgewählt aus Verbindungen der Formeln II.1. bis II.5 und

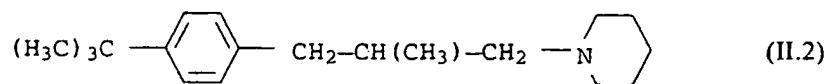
25

25



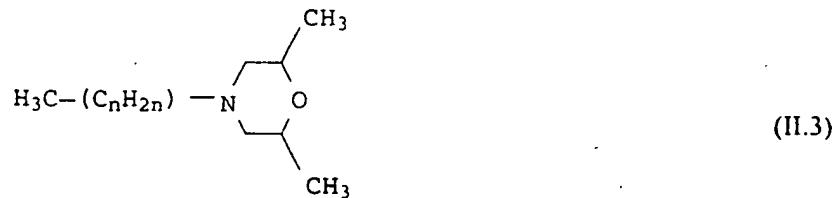
30

35



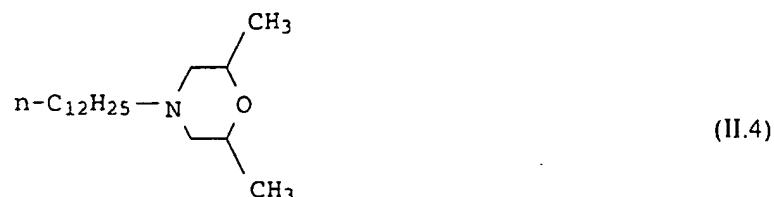
40

45



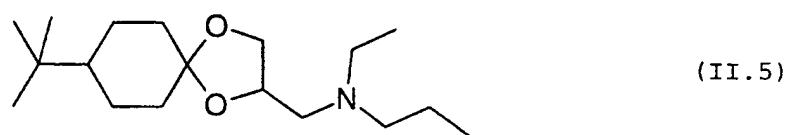
[n= 10, 11, 12 (60 - 70 %) oder 13]

5



10

15



20

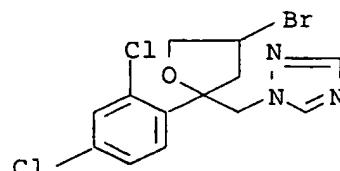
und, in Kombination mit b<sub>1</sub>), mindestens eine der Komponenten b<sub>2</sub>) oder b<sub>3</sub>)

b<sub>2</sub>) fungizide Wirkstoffe ausgewählt aus den Azolen III.1. bis III.18

25

- 1-[(2RS,4RS;2RS,4SR)-4-brom-2-(2,4-dichlorphenyl)tetrahydrofuryl]-1H-1,2,4-triazol (III.1)

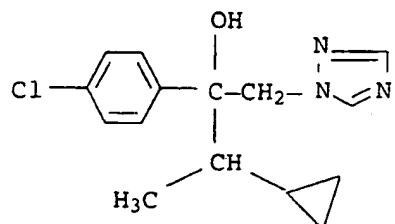
30



35

- 2-(4-Chlorphenyl)-3-cyclopropyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-butan-2-ol (III.2)

40

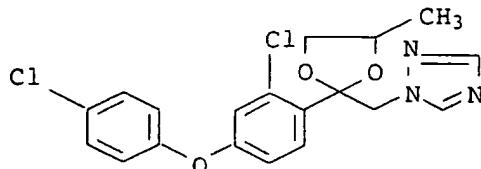


45

- $(\pm)$ -4-Chlor-4-[4-methyl-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-phenyl-4-chlorphenylether (III.3)

5

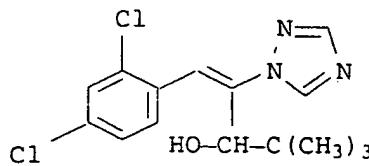
10



15

- (E)-(R,S)-1-(2,4-dichlorophenyl)-4,4-dimethyl-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)pent-1-en-3-ol (III.4)

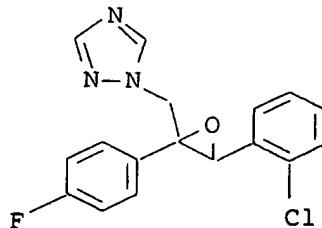
20



25

- (Z)-2-(1H-1,2,4-Triazol-1-ylmethyl)-2-(4-fluorophenyl)-3-(2-chlorophenyl)-oxiran (III.5)

30

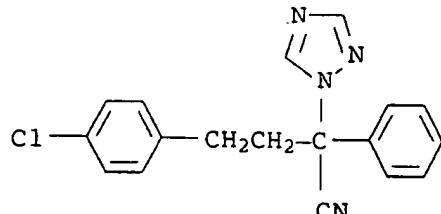


35

- 4-(4-Chlorophenyl)-2-phenyl-2-(1H-1,2,4-triazolylmethyl)-butyronitril (III.6)

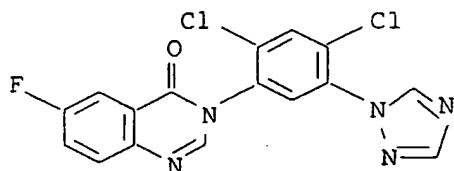
40

45



- 3-(2,4-dichlorophenyl)-6-fluor-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)chinazolin-4(3H)-on (III.7)

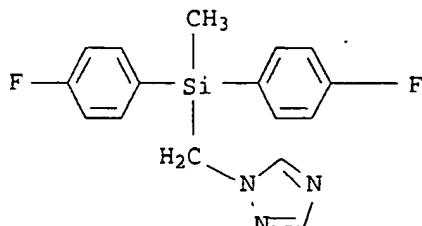
5



10

- Bis(4-fluorophenyl)(methyl)(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)silan (III.8)

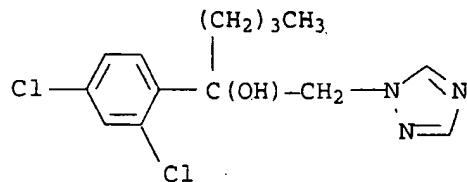
15



20

- (R,S)-2-(2,4-Dichlorophenyl)-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-hexan-2-ol (III.9)

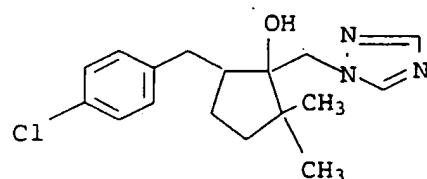
25



30

- (1<sub>RS</sub>,5<sub>RS</sub>;1<sub>RS</sub>,5<sub>SR</sub>)-5-(4-chlorobenzyl)-2,2-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)cyclopentanol (III.10)

35

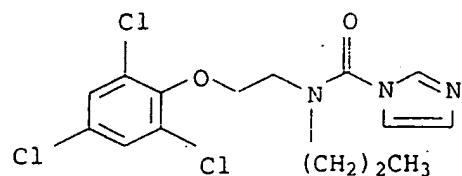


40

- N-Propyl-N-[2-(2,4,6-trichlorophenoxy)ethyl]imidazol-1-carboxamid (III.11)

45

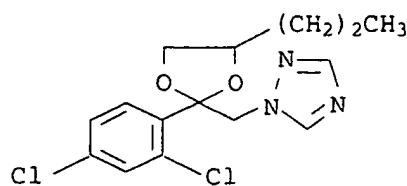
5



– (±)-1-[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol (III.12)

10

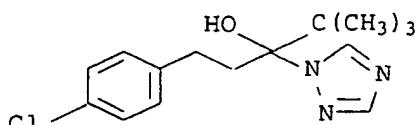
15



– (R,S)-1-(4-chlorophenyl)-4,4-dimethyl-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-pentan-3-ol (III.13)

20

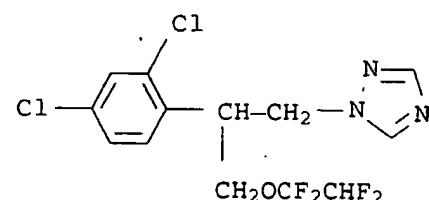
25



– (±)-2-(2,4-Dichlorophenyl)-3-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-propyl-1,1,2,2-tetrafluorethylether (III.14) und

30

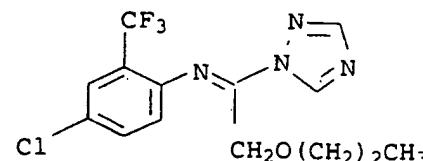
35



– (E)-1-[1-[[4-Chlor-2-(trifluoromethyl)-phenyl]imino]-2-propoxyethyl]-1H-imidazol (III.15)

40

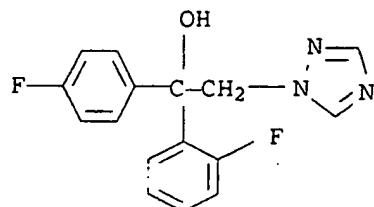
45



9

(RS)-2,4'-Difluor- $\alpha$ -(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-benzhydryl-alkohol (III.16)

5

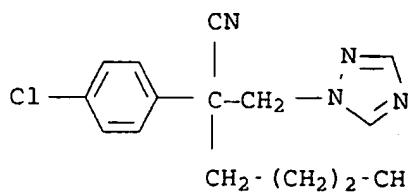


10

15

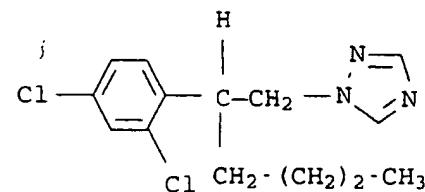
2-p-Chlorphenyl-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-hexanenitril (III.17)

20



30

25



35

und/oder

35

b<sub>3</sub>) Benzoësäureester der allgemeinen Formel IV

40



wobei die Substituenten die folgenden Bedeutungen haben:

n einen wert von 0 bis 3

45

R C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl-

R<sup>i</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl-, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy.

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Die Verbindungen I.1 bis I.4 sind an sich bekannt:

- I.1 (common name: Benomyl): US-A 3,631,176, CAS RN [17804-35-2];
- 10 • I.2 (common name: Carbendazim): US-A 3,657,443, CAS RN [10605-21-7];
- I.3 (common name: Fuberidazol): CAS RN [3878-19-1]; und
- I.4 (common name: Thiabendazol): US-A 3,017,415, CAS RN [148-79-8].

15

Bevorzugt als Verbindung I wird der Wirkstoff, der unter dem Common name Carbendazim im Handel erhältlich ist.

Der Anteil der Verbindungen der Formel I liegt im Bereich von 1 bis 50, vorzugsweise von 5 bis 30 und insbesondere von 10 bis 20 20 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der mehrphasigen Suspensionsemulsion.

Die Komponente b (Emulsion) macht im allgemeinen 5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 50 und besonders bevorzugt 20 bis 40 Gew% der mehrphasigen Suspensionsemulsion aus.

Ebenfalls bekannt sind die Morphin- bzw. Piperidinderivate II (II.1: common name: Fenpropimorph, US-A 4,202,894; II.2: common 30 name: Fenpropidin, US-A 4,202,894; II.3: common name: Tridemorph, DE-A 11 64 152), deren Herstellung und deren Wirkung gegen Schadpilze. Die Verbindung II.4 ist unter dem Common name Aldimorph und dem Handelsnamen Falimorph™ kommerziell erhältlich. Bei der Verbindung II.5. handelt es sich um ein neues Fungizid (Common 35 name: spiroxamine), welches kommerziell unter den Bezeichnungen Accrue™, Torch™ oder Impulse™ von Fa. Bayer erhältlich ist.

Der Anteil der Morphininderivate an der Emulsion b) liegt im allgemeinen im Bereich von 20 bis 90, vorzugsweise im Bereich von 40 45 bis 75 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente b.

Die Azolderivate III, deren Herstellung und deren Wirkung gegen Schadpilze ist an sich bekannt:

45 III.1: common name: Bromuconazol, Proc. Br. Crop Prot. Conf.-  
Pests Dis., 5-6, 439 (1990);  
III.2: common name: Cyproconazol, US-A 4,664,696;

III.3: common name: Difenoconazol, GB-A 2,098,607;  
III.4: common name: Diniconazol, CAS RN [83657-24-3];  
III.5: common name (vorgeschlagen): Epoxiconazol, EP-A 196 038;  
III.6: common name: Fenbuconazol (vorgeschlagen), EP-A 251 775;  
5 III.7: common name: Fluquinconazol, Proc. Br. Crop Prot. Conf.-  
Pests Dis., 5-3, 411 (1992);  
III.8: common name: Flusilazol, Proc. Br. Crop Prot. Conf.-Pests  
Dis., 1, 413 (1984);  
III.9: common name: Hexaconazol, CAS RN [79983-71-4];  
10 III.10: common name: Metconazol, Proc. Br. Crop Prot. Conf.-Pests  
Dis., 5-4, 419 (1992);  
III.11: common name: Prochloraz, US-A 3,991,071;  
III.12: common name: Propiconazol, GB-A 1,522,657;  
III.13: common name: Tebuconazol, US-A 4,723,984;  
15 III.14: common name: Tetraconazol, Proc. Br. Crop Prot. Conf.-  
Pests Dis., 1, 49 (1988);  
III.15: common name: Triflumizol, JP-A 79/119,462  
III.16: common name: Flutriafol, CAS RN [76674-21-0]  
III.17: common name: Myclobutanil, CAS RN [88671-89-0]  
20 III.18: Common name: Penconazol, CAS RN [66246-88-6]

Mit besonderem Vorteil werden als Triazolverbindung Propiconazol, Penconazol, Cyproconazol, Hexaconazol, Tebuconazol sowie deren Gemische verwendet.

25

Der Anteil der Azolwirkstoffe III an der Emulsion b) liegt im allgemeinen im Bereich von 0 bis 60, vorzugsweise von 10 bis 40 und besonders bevorzugt von 20 bis 35 Gew.%.

30 Bei den aromatischen Estern der Formel IV handelt es sich um an sich bekannte Derivate der Benzoesäure, deren Herstellung dem Fachmann an sich bekannt und in der Literatur beschrieben ist.

Bevorzugt werden die Benzylester der Benzoesäure.

35

Der Anteil der Verbindungen IV an der Emulsion b) liegt im allgemeinen im Bereich von 0 bis 55, vorzugsweise von 10 bis 50 und besonders bevorzugt von 25 bis 35 Gew.%.

40 Die erfindungsgemäßen mehrphasigen Suspensionemulsionen können in der Emulsion b Mischungen aus den Wirkstoffen II mit den aromatischen Estern der Formel IV, Mischungen aus den Wirkstoffen II und den Wirkstoffen der Formel III (bevorzugt) oder Mischungen aus Verbindungen der Formel II, Verbindungen der Formel III und Verbindungen der Formel IV enthalten.

45

Von dem Begriff "Holz" sollen hier auch Holzfolgeprodukte wie Holzschnitte, Zellstoffe sowie weitere technische Produkte oder auch Cellulose enthaltende Materialien, die einem Pilzbefall zugänglich sind, z.B. Zwischenprodukte bei der Papierherstellung 5 sowie verholzte Einjahrespflanzen (Bargasse, Raps), umfaßt werden.

Die Verbindungen II und die Azolverbindungen III liegen allgemein in Form der freien Base vor. Typische pH-werte einer 1 %igen wäßrigen Behandlungsbrühe liegen im Bereich von 6,5 bis 9, vorzugsweise im Bereich von 7 bis 8. 10

Die Komponenten der Emulsion b) sollten vorzugsweise eine Öl-Phasendichte im Bereich von 0,95 bis 1,05, vorzugsweise von 0,975 15 bis 1,025 g/cm<sup>3</sup> aufweisen, da dies auf die anwendungstechnischen Eigenschaften eine vorteilhafte Wirkung hat. Die Öl-Phasendichte läßt sich einfach über das Mischungsverhältnis der Komponenten in der Emulsion b) steuern; entsprechende Daten über die Dichten der einzelnen Komponenten sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben, so daß sich hier nähere Angaben erübrigen. 20

Bei der Verwendung einer besonders vorteilhaften Kombination eines Wirkstoffs der Formel II, insbesondere Fenpropimorph und eines Wirkstoffs der Formel III, insbesondere Propiconazol, Hexaconazol und oder Penconazol hat sich zur Einstellung einer geeigneten Dichte ein Mischungsverhältnis im Bereich von 1,5:1 bis 5:1, insbesondere von 2:1 bis 4:1 als geeignet und vorteilhaft herausgestellt. 25

30 Besonders bevorzugt wird als Komponente b eine Emulsion aus Fenpropimorph und Propiconazol eingesetzt.

Der Vorteil der Einstellung der Öl-Phasendichte auf einen Wert möglichst nahe bei 1 g/cm<sup>3</sup> liegt darin, daß bei der späteren Verdünnung auf die Anwendungskonzentration die Aufrahmung weitgehend zurückgedrängt wird. Darüber hinaus wird das Sedimentationsverhalten der kristallinen SC-Phase der Wirkstoffe I verbessert. Schließlich kann auch eine Koaleszenz der Ölphase weitestgehend verhindert werden. 35

40 Anstelle der Azolverbindungen III können erfindungsgemäß auch die aromatischen Ester der Formel IV zur Anpassung der Öl-Phasendichte der Wirkstoffe der Formel II enthaltenden Emulsion verbessert werden. Triazole sind daher zur Erzielung des gewünschten Effekts nicht zwingend notwendig. Der Anteil der Benzoesäureester 45 liegt in der Regel bei 30 bis 200 g/l, vorzugsweise im Bereich

von 50 bis 150 g/l, bezogen auf die Gesamtrezeptur der Formulierung.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen mehrphasigen wässrigen Suspensionsemulsionen kann in an sich bekannter Weise, z.B. nach den in der EP-A 707,445 beschriebenen Verfahren erfolgen, so daß sich hier nähere Angaben erübrigen.

Im Einzelfall kann die Azol-Komponente III auch als Suspensionskonzentrat-Anteil (SC-Anteil) in Mischung mit einer Verbindung der Formel I vorliegen, insbesondere dann, wenn der Schmelzpunkt des Azols oberhalb von 100 °C liegt und gleichzeitig dessen Löslichkeit in Wirkstoffen der Formel II oder Verbindungen der Formel IV weniger als 10g/l, insbesondere weniger als 2 g/l beträgt. Ein Beispiel für eine solche Azolkomponente, die vorteilhaft als Mischung mit z.B. Carbendazim formuliert werden kann, ist Epoxiconazol.

Neben den vorstehend beschriebenen Komponenten können die erfindungsgemäßen mehrphasigen wässrigen Suspensionsemulsionen noch an sich bekannte Formulierungshilfsmittel enthalten.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen dabei die Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutynaphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren von Arylsulfonaten, von Alkylethern, von Laurylethern, von Fettalkoholsulfaten und von Fettalkoholglykolethersulfaten, Kondensationsprodukte von sulfonierte Naphthalin und seiner Derivate mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphtalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Phenols oder der Phenolsulfonsäure mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Phenols mit Formaldehyd und Natriumsulfit, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Tributylphenylpolyglykether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, ethoxyliertes Rizinusöl, ethoxylierte Triarylphenole, Salze phosphatisierter Triarylphenolethoxylate, Laurylalkoholpolyglykoletheracetat, Sorbitester, Ligninsulfat-Ablaugen oder Methylcellulose oder deren Mischungen in Betracht.

Bei Mitverwendung oberflächenaktiver Stoffe liegt deren Anteil im allgemeinen im Bereich von 0,5 bis 25 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Suspensionsemulsion.

Als Emulgatoren können nicht-ionische, kationische und anionische Emulgatoren verwendet werden. Bevorzugt sind quartäre Ammoniumverbindungen sowie alkoxylierte, insbesondere ethoxylierte: Fettalkohole, Oxoalkohole und Öle (Ricinusöl, Fischöl).

5

Als ganz besonders vorteilhaft haben sich Fettamine als Emulgator erwiesen, welche mit 2 bis 25 Mol Ethylenoxid alkoxyliert sind, wie Ethomen® C 15, Ethomen® T23 oder Ethomen® S20 (Akzo Chemicals GmbH, 52355 Düren, Deutschland).

10

Zur Vergrößerung des Wirkungsspektrums oder zur Erzielung besonderer Effekte, z.B. zusätzlicher Schutz gegen Insekten einschließlich Termiten, können die vorstehend genannten lösungsmittelhaltigen Formulierungen oder Emulsionskonzentrate mit weiteren Wirkstoffen kombiniert werden, die im letzteren Fall mit geeigneten zusätzlichen Emulgatoren eingearbeitet werden.

Geeignete Mischungspartner sind z.B. die folgenden Verbindungen:

- 20 - Sulfenamide wie Dichlofluanid, Tolyfluanid, Folpet, Fluorfolpet;
- Benzimidazole wie Carbendazim, Benomyl, Fuberidazole, Thiabendazole oder deren Salze;
- 25 - Thiocyanate wie Thiocyanatomethylthiobenzothiazol, Methylenbisthiocyanat
- quartäre Ammoniumverbindungen wie Benzylidimethyletradecylammoniumchlorid, Benzylidimethyldecylammoniumchlorid, Didecyldimethylammoniumchlorid;
- 30 - quartäre Phosphoniumverbindungen;
- 35 - Jodederivate wie Dijodmethyl-p-tolysulfon, 3-Jod-2-propinyl-alkohol, 4-Chlorphenyl-3-jodpropargylformal, 3-Brom-2, 3-dijod-2-propenylethylcarbonat, 2,3,3-Trijodallylalkohol, 3-Brom-2,3-di-jod-2-propenylalkohol, 3-Jod-2-propinyl-n-buty carbamat, 3-Jod-2-propinyl-n-hexylcarbamat, 3-Jod-2-propinyl-cyclohexylcarbamat, 3-Jod-2-propinyl-phenylcarbamat, 0-1-(6-Jodo-3-oxo-hex-5-iny)-butylcarbamat, 0-1-(6-Jodo-3-oxo-hex-5-iny)phenylcarbamat, Napcocide;
- 40 - Phenolderivate wie Tribromphenol, Tetrachlorphenol, 3-Methyl-4-chlorphenol, Dichlorophen, o-Phenylphenol, m-Phenylphenol, p-Phenylphenol, 2-Benzyl-4-chlorphenol;
- 45 -

- Bromderivate wie 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol, 2-Brom-2-brommethyl-glutardinitril;
- Isothiazolinone wie N-Methylisothiazolin-3-on, 5-Chloro-N-methyl-isothiazolin-3-on, 4,5-Dichloro-N-octylisothiazolin-3-on, N-Octyl-isothiazolin-3-on;
- Benzisothiazolinone wie 4,5-Trimethylisothiazol-3-on;
- 10 - Pyridine wie 1-Hydroxy-2-pyridinthion (und ihre Na-, Fe-, Mn-, Zn-Salze), Tetrachlor-4-methylsulfonylpyridin;
- Metallseifen wie Zinn-, Kupfer-, Zinknaphthenat, -octat, -2-ethylhexanoat, -oleat, -phosphat, -benzoat.
- 15 - Organozinnverbindungen z.B. Tributyl zinnverbindungen, Dialkyldithiocarbamate wie Na- und Zn-Salze von Dialkyldithiocarbamaten, Tetramethylthiuramdisulfid;
- 20 - Nitrile wie 2,4,5,6-Tetrachlorisophthalodinitril;
- Benzthiazole wie 2-Mercaptobenzothiazol;
- Chinoline wie 8-Hydroxychinolin und deren Cu-Salze oder Qui-
- 25 - noxyfen;
- Tris-N-(cyclohexyldiazeniumdioxy)aluminium, N-(Cyclohexyldiazeniumdioxy)tributylzinn bzw. K-Salz, Bis-N-(cyclohexyldiazeniumdioxy)-Kupfer;
- 30 - Als Insektizide werden bevorzugt zugesetzt:
  - Phosphorsäureester wie Azinphos-ethyl, Azinphos-methyl, 1-(4-Chlorphenyl)-4-(o-ethyl, S-propyl)phosphoryloxyypyrazol, Chlorpyrifos, Coumaphos, Demeton, Demeton-S-methyl, Diazinon, Dichlorvos, Dimethoate, Ethoprophos, Etriflupropox, Fenitrothion, Fenthion, Heptenophos, Parathion, Parathion-methyl, Phosalone, Phoxim, Pirimiphos-ethyl, Pirimiphos-methyl, Profenofos, Prothiofos, Sulfprofos, Triazophos und Trichloron;
  - 35 - Carbamate wie Aldocarb, Bendiocarb, 2-(1-Methylpropyl)phenyl-methylcarbamat, Butocarboxim, Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Cloéthocarb, Isoprocarb, Methomyl, Oxamyl, Primicarb, Promecarb, Propoxur und Thiocarb;
  - 40 - Organosiliciumverbindungen, vorzugsweise Dimethyl(phenyl)silylmethyl-3-phenoxybenzylether wie Dimethyl(4-ethoxyphenyl)silylmethyl-3-phenoxybenzylether oder (Dimethylphenyl)silyl-
  - 45 -

5        silylmethyl-2-phenoxy-6-pyridylmethylether wie Dimethyl-(9-ethoxy-phenyl)silylmethyl-2-phenoxy-6-pyridylmethylether oder (Phenyl-3-(3-phenoxyphenyl)propyl)dimethylsilane wie z.B. (4-Ethoxyphenyl)-(3-(4-fluoro-3-phenoxyphenyl-propyl)dimethylsilan;

10      - Pyrethroide wie Allethrin, Alphamethrin, Bioresmethrin, Bifenthrin, Cycloprothin, Cyfluthrin, Decamethrin, Cyhalothrin, Cypermethrin, Deltamethrin, a-Cyno-3-phenyl-2-methyl-benzyl-2,2-dimethyl-3-(2-chlor-2-trifluormethylvinyl)cyclopropancarboxylat, Fenpropathrin, Fenfluthrin, Fenvalerate, Fluicythrinate, Flumethrin, Fluvalinate, Permethrin, Resemethrin und Tralomethrin;

15      - Nitroimine und Nitromethylene wie 1-((6-Chlor-3-pyridinyl)methyl)-4,5-dihydro-N-nitro-1H-imidazol-2-amin (midacloprid), N-((6-Chlor-3-pyridyl)methyl)-N'-cyano-N'-methylacetamid;

20      - Häutungshemmer wie Flurox und Farox.

Auch ein Zusatz von wasserunlöslichen Säuren zu den erfindungsgemäßen Suspensionsemulsionen kann die Wirksamkeit der Wirksubstanzen verbessern. Geeignete wasserunlösliche organische Säuren sind z.B. aliphatische oder aromatische Mono- oder Polycarbonsäuren, z.B. eine aliphatische unverzweigte Monocarbonsäure mit 5 bis 20 C-Atomen wie Hexansäure, Heptansäure, Octansäure, Nonansäure und Decansäure, oder eine aliphatische verzweigte Monocarbonsäure mit 5 bis 20 C-Atomen wie 2-Ethylpentansäure, 2-Ethylhexansäure, 2-Ethylheptansäure, Isooctansäure, Isononansäure und Versaticsäure, oder Neocarbonsäure (stärker verzweigte Monocarbonsäuren); oder eine aliphatische Dicarbonsäure mit 5 bis 20 C-Atomen wie Sebacinsäure und Decandicarbonsäure, oder eine aromatische oder aromatisch/aliphatische Carbonsäure wie Naphthensäure und Benzoesäure.

Derartige Säuren werden bevorzugt als Anionen von Metallsalzen, insbesondere von Alkali- oder Erdalkalimetallen, ggf. als Cu-Salze, Ammonium- oder organische Ammoniumsalze abgeleitet von primären, sekundären oder tertiären Aminen bzw. quaternären Ammoniumsalzen eingesetzt.

Den erfindungsgemäßen wässrigen mehrphasigen Suspensionsemulsionen oder deren wässrigen Verdünnungen können zusätzlich Bindemittel, z.B. öllösliche oder wasserverdünnbare Alkydharze, Acrylatdispersion, oder im Falle von Grundierungen, welche ca. 2 bis 10 Gew.-% Festharz enthalten oder Lasuren, welche ca. 10 bis 25% Festharz enthalten, auch anorganische oder organische Pigmentzubereitun-

gen, wasser- und öllösliche Farbstoffe, "waterrepellants" wie Metallstearate oder Wachse und/oder sonstige Hilfsmittel wie Trockner, Netzmittel und Penetrationshilfsmittel zugesetzt werden.

5 Die Anwendung zum Schutz des Holzes kann z.B. je nach Gefährdung des Holzes erfolgen:

- a) durch Besprühen des Holzes mit der verdünnten Suspensionsemulsion,
- 10 b) durch Tauchen des Holzes in die Suspensionsemulsion (Kurztauchen bis Trogtränken),
- c) durch Streichen des Holzes oder Fluten.

15 Die Konzentration der fungiziden Mischung im jeweiligen Holzschutzmittel richtet sich meist nach dem Grad der Gefährdung des zu behandelnden Holzes durch die Pilze und daneben nach dem gewählten Anwendeverfahren. Bei Holzfolgeprodukten und Cellulose 20 werden beispielsweise zumeist unverdünnte Konzentrate eingesetzt (z.B. bei Sperrholz, Spanplatten, Bagasseplatten).

Auch der Erfolg der Behandlung mit den fungiziden Mischungen oder den gebrauchsfertigen Holzschutzmitteln, insbesondere mit den erfindungsgemäßen Suspensionsemulsionen, hängt in der Regel vom Anwendeverfahren ab.

Bei der Anwendung verdünnter Systeme enthalten diese in der Regel 0,1 bis 3, vorzugsweise 0,3 bis 1,5 % der erfindungsgemäßen Suspensionsemulsion, wobei der Rest Wasser oder ein Gemisch Wasser/ 30 organisches Lösemittel ist; Wasser wird bevorzugt.

Die erfindungsgemäß verwendeten Mischungen und Holzschutzmittel schützen besonders wirksam gegen holzverfärbende Pilze, insbesondere Bläuepilze und vor allem *Aureobasidium pullulans* und *Sclerophoma pityophila*, welche zu den Ascomyceten gezählt werden.

Daneben wurde gefunden, daß die Mischungen und Holzschutzmittel Holz auch gut schützen gegen

- 40 a) Basidiomyceten (z.B. *Serpula lacrymans*, *Coniophora puteana*) und
- b) weitere Ascomyceten wie Schimmelpilze (z.B. *Aspergillus niger*) und Moderfäulepilze (z.B. *Chaetomium globosum*).

## Beispiele

Die erfindungsgemäßen Suspoemulsionen mit den Rezepturen gemäß Tabellen 1a, 1b und 2 und Anwendungsmittel können in analoger Weise wie in der EP 707 445 beschrieben hergestellt werden. In dieser Schrift finden sich auch Hinweise bezüglich Eigenschaften von EC- und SC-Formulierungen. Die unter EP 707 445 beschriebenen Mehrphasensysteme sind in der Regel ebenfalls, wie die Formulierungen der vorliegenden Erfindung Suspensionsemulsionen, die aus einer Wasserphase, einer Ölphase (auch genannt EC-Phase) und einer SC-Phase bestehen.

Die erfindungsgemäßen Suspensionsemulsionen gemäß den nachstehenden Tabellen 1a, 1b und 2 wurden hergestellt, indem zu einem Suspensionskonzentrat des Wirkstoffs Carbendazim (I.2) unter starkem Rühren bzw. unter starkem Dispergieren oder Scheren eine Ölphase der in der Tabelle angegebenen Zusammensetzung eingebracht und damit suspoemulgiert wurde.

- 20 1. Herstellung der Carbendazim (BCM)-Suspension (BCM-Stamm-SC)  
Zu 500 ml destilliertem bzw. vollentsalztem Wasser und 20 g Pluronic PE 10500 sowie 20 g Wettol D1 werden 500 g BCM (ber. 100% Wirkstoff) eingerührt und auf 1 l ausgelitert. Gemäß EP 707 445 Beispiel 1 wurde dann in einer Kugelmühle unter Kühlung die Mischung auf 10°C solange vermahlen, bis sich eine Teilchengröße von 80% < 2 mikron eingestellt hatte.  
Diese BCM-Stammsuspension wurde dann anteilig gemäß u. g. Rezepturen für alle Suspoemulsionen eingesetzt.
- 30 2. Allgemeine Versuchsbeschreibung zur Herstellvorschrift von Suspoemulsionen aus BCM-Suspensionen
  - 2.1 In der vorgelegten Restmenge Wasser (abhängig von Reinheitsgrad der Wirkstoffe) wurde Kelzan S so lange gerührt, bis es vollständig aufgequollen war und sich eine leicht viskose homogene Mischung eingestellt hatte (ca. 2 Stunden Rührzeit).
  - 2.2 Anschließend werden als weitere Inhaltsstoffe anteilig die BCM-Stamm-Suspension, Wettol D1; 1,2-Propylenglykol; Formaldehyd, Pluronic PE 10500 bzw. andere Hilfsmittel gemäß Rezeptur zugegeben und solange gerührt bis das pulvrige Wettol D1 vollständig gelöst war und sich eine homogene Suspension eingestellt hatte.
  - 45 2.3 Unter weiterem Rühren erfolgte dann die kontinuierliche Zufügung einer homogenen Mischung aus Morphin und Triazol, hier aus Fenpropimorph und Propiconazol bzw. Benzoesäure-Ester in

entsprechendem Verhältnis gemäß den Rezepturen nach Tabellen 1a, 1b und 2, wobei weitere ca. 100 min. mit Dissolverrührer gerührt wurde.

5 2.4. Anschließend wurden per Probennahme die Anteile der Wirkstoffe analysiert und eine Prüfung der Partikelgröße durchgeführt.

2.5. Zuletzt erfolgt die Zugabe an Silicon SRE bei langsamer 10 Umdrehungszahl des Rührers ad. 1 l Suspoemulsion.

Nach Durchführung der Schritte 2.1. bis 2.5. ergibt sich in der Regel eine Teilchengröße der erfindungsgemäßen Suspensionsemulsionen von 40 % kleiner als 2 Mikron und 100 % kleiner als 8 Mikron; ggf. kann zur Erzielung dieser Werte, die sich als vorteilhaft herausgestellt haben, auch noch nachdispergiert werden.

Die nachstehende Tabelle erläutert die in den Beispielen eingesetzten Komponenten :

20

Tabelle 1 :

Name	chem. Bezeichnung	Bezugsquelle
Antischaummittel SRE	Silikonölemulsion	Wacker-Chemie
25 Pluronic® PE 10500	EO/PO-Blockcopolymer	BASF AG
Wettol® D 1	Kondensationsprodukt aus Phenolsulfonsäure, Harnstoff und Formaldehyd	BASF AG

30

Die Fertig-Formulierungen gemäß Tabelle 1a wurden 0,7 und 2,8 %ig mit Leitungswasser ad. 150 ml verdünnt und 5 Minuten mit einem Magnetrührer homogenisiert. Anschließend wurden kalibrierte 100 ml Spitzylinder mit den verdünnten Suspoemulsionen vollständig 35 und luftfrei gefüllt, mit einem Stopfen verschlossen und mit der kalibrierten Spitze nach oben bzw. kopfüber mit dem Stopfen nach unten aufgestellt.

Nach jeweils 24 Stunden wird die Rahmung in mm abgelesen, anschließend 30x geschüttelt bzw. weitgehend rehomogenisiert und erneut stehengelassen.

Die Zusammensetzungen und die Ergebnisse sind der nachstehenden Tabelle 1a zu entnehmen.

Tabelle 1a:

	Bestandteile ausgewählter Formulierungen:	Formulierung Versuch Nr.1a-1 (erfindungsgemäß) g/l	Formulierung Versuch Nr.1a-2 (Vergleich) g/l
5	Carbendazim (BCM)	90	90
10	Fenpropimorph (FPM)	270	270
	Wettol™ D1	45	45
	Pluronic™ 10 500	17,4	17,4
15	1,2-Propylenglykol (Frostschutzmittel)	34,7	34,7
	Benzoësäure-benzylester (Fa. Aldrich)	139,5	
	Siliconöl AP 500 (Wacker-Chemie)		139,0
20	Ölphasendichte*:	ca. 1,0 g/ml	ca. 1,0 g/ml
	Rahmung (0,7 % d. o. g. Formulierungen)	in ml	in ml
	sofort bzw. innerhalb 0,5 Std.	keine	<0,1
	24 Std.	<0,05	0,25
25	72 Std.	0,10	0,45
	Rahmung (2,8 % d. o. g. Formulierungen)	in ml	in ml
	24 Std.	<0,05	1,00

Bei der Bestimmung der physikalischen Lagerstabilität nach 6 Monaten durch Bestimmung des Anteils an Teilchen mit einer Teilchengröße von weniger als 2 Mikron ergab sich für 1a-1 ein Wert von 46,5 bzw. 51,1% (bei 40 bzw. 50°C); die entsprechenden Werte für 1a-2 waren 36,5 bzw. 35,1%.

35 Beide Fertig-Formulierungen bzw. Suspoemulsionen gemäß Tab. 1a enthalten als weitere inerte Bestandteile noch jeweils 1,8 g/l des Biocids Kathon™ MK, Handelsprodukt der Fa. Rohm und Haas (Philadelphia) sowie 2,5 g/l des Antischaummittels Silicon SRE, Handelsprodukt der Fa. Wacker-Chemie.

40 Als Ölphasendichte wurde die Mischung der Komponenten FPM/ Benzoësäure-Benzylester bzw. FPM/Siliconöl AP 500 bestimmt.

#### Versuchsserie Ib:

45 In analoger Weise wurden gemäß Rezepturen nach Tabelle 1a weitere Vergleichsversuche mit FPM und Hilfsmitteln hoher Dichte zur Op-

timierung der Morpholin-Ölphasendichte durchgeführt. Die resultierenden Suspoemulsionen erwiesen sich aber gemäß Tabelle 1b im Gegensatz zu den Suspoemulsionen mit Benzoesäure-Estern bzw. Silikonölen physikalisch als völlig instabil und ungeeignet, so dass keine Dauerversuche zur Lagerstabilität bzw. kein Versuch unter Anwendungskonzentration durchgeführt werden konnte.

Tabelle 1b: Ölphasen-Dichten: 0,99-1,01 g/ml gemäß Anteile:

Versuch Nr.	FPM g/l	Anteile Hilfsmittel	Anteile g/l Hilfsmittel	Bewertung der Suspoemulsionen
10 1b-1	270	125,5 2-Phenyl-phenol		Keine Dispergierfähigkeit
15 1b-2	270	118,5 Phthalsäure-dimethyl-ester		Flockung und Agglomerate der Fertigformulierung
20 1a-1	270	139,0 Benzoe-säure-benzylester		erfindungsgemäß s. Versuch 1a-1;

\*) Die Einstellung der gewünschten Dichten um 1,0 g/ml erfolgte durch iteratives Mischen von FPM mit den Komponenten 2-Phenylphenol bzw. Phthalsäure-dimethylester.

25 Versuchsserie II:

Die Versuchsdurchführung erfolgte gemäß Versuchsserie I. Die nachstehende Tabelle 2 enthält Angaben zu Hilfsmittel und Wirkstoffen in g/l unter 0,5%iger Anwendungskonzentration der Suspoemulsionen sowie Ergebnisse zu Rahmungsversuchen gemäß Tabelle 1. Ferner werden die Lagerstabilitäten der eingesetzten Suspoemulsionen in Form der Teilchengrößen beschrieben.

35 Tabelle 2:

Rezepturen (Anteile der Wirkstoffe gemäß Tabelle 1 und Hilfsmittel in g/l im Tankmix/Spitzzylindertest) sowie Lagerstabilitäten und Rahmungsverhalten der Formulierungen:

Wirkstoff/ Hilfsmittel	Formulierung		
	2a		2b
	(Vergleich 1)	(Vergleich 2)	2c (erfindungs- gemäß)
40 Carbendazim	0,6	0,6	0,6
45 Fenpropimorph	1,8	1,8	1,0
Propiconazol	-	-	0,3

Wettol™ D 1		0,2	0,2
Pluronic™ PE 10500		0,3	0,03
5 Dichte der Ölphasen* Rahmung in ml nach	0,93 (hier FPM)	0,93 (hier FPM)	0,99
	Versuche im Spitzylinder gemäß Tabelle 1 *		
10 24 h	0,40 (1,40)	0,25 (0,75)	< 0,05 (kein Rahm)
48 h	0,45 (1,40)	0,35 (0,90)	0,05 (0,05)
72 h	0,55 (1,40)	0,35 (1,15)	0,10 (0,05)

\* In Klammern: Werte bei 2%iger Anwendungskonzentration;

Bei der Bestimmung der Lagerstabilität der Formulierungen nach 6  
15 Monaten durch Bestimmung der Anteile der Teilchen mit einer Teil-  
chengröße von weniger als 2 Mikron ergab sich für Formulierung 2  
b bei 40 °C ein Wert von 47,6 %, bei 50°C ein Wert von 49,5 %. Für  
die erfindungsgemäße Suspensionsemulsion 2c waren die entspre-  
chenden Werte 57 bzw. 60,1 %.

20

Als weitere inerte Hilfsmittelanteile enthalten alle Formulierun-  
gen nach Tabelle 2 0,2 g/l 1,2-Propylenglykol, 0,01 g/l Anti-  
schaummittel Silicon SRE (Produkt der Fa. Wacker-Chemie GmbH) so-  
wie 0,01 g/l des Biocids Kathon™ MK.

25

Im Vergleich zu den Formulierungen 2a und 2b gemäß Stand der  
Technik, erhält man mit der erfindungsgemäßen Formulierung 2c  
eine deutliche Verbesserung bezüglich des Rahmungsverhaltens un-  
ter Anwendungskonzentrationen.

30

Auch bei up scale-Versuchen im 100 l-Maßstab blieben zu 2c analoge  
Formulierungen homogen, sehr gut re-emulgierfähig und somit an-  
wendungssicher.

35 Die erfindungsgemäßen Suspensionsemulsionen werden allgemein  
0,1-3%ig, bevorzugt aber 0,3-1,5%ig in Wasser als Holzbehand-  
lungsmittel eingesetzt.

40 Dabei variiert die optimale Aufwandmenge der Suspensionsemulsionen je  
nach mikrobiologischen Gefahrenpotential des Holzes. So erfordern  
regionale Quantitäten und Qualitäten an vorliegenden Mikroorga-  
nismen und Pathogen in Abhängigkeit von der Behandlungsmethodik  
und Durchschnittstemperatur der Holz-Lagerbedingungen eine ange-  
paßte Aufwandmenge.

45

## Patentansprüche

1. Mehrphasige wässrige Suspensionsemulsionen, enthaltend als wesentliche Komponenten

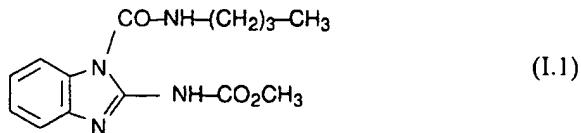
5

a) 1 bis 50 Gew.% eines fungiziden Wirkstoffs aus der Klasse der Benzimidazole oder der sie freisetzenden Vorstufen der Formeln I.1. bis I.4 als mikrosuspendierte Feststoffteilchen,

10

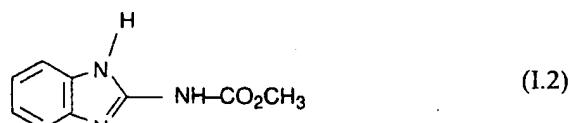
Methyl 1-(butylcarbamoyl)-benzimidazol-2-yl-carbamat  
(I.1)

15



Methyl benzimidazol-2-yl-carbamat (I.2)

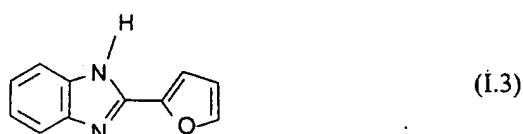
20



25

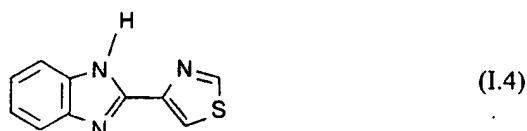
2-(2'-Furyl)-benzimidazol (I.3)

30



2-(1,3-Thiazol-4-yl)-benzimidazol (I.4)

35

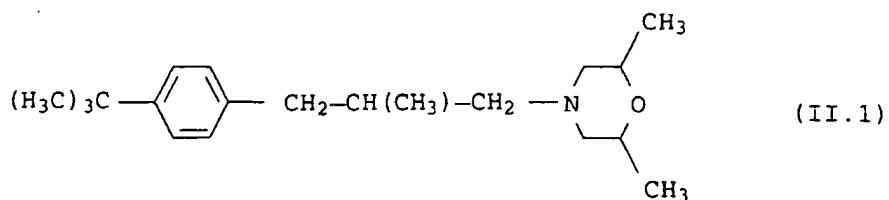


40 b) einer Emulsion enthaltend

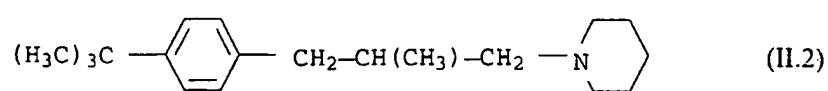
b<sub>1</sub>) einen fungiziden Wirkstoff ausgewählt aus Verbindungen der Formeln II.1. bis II.5 und

45

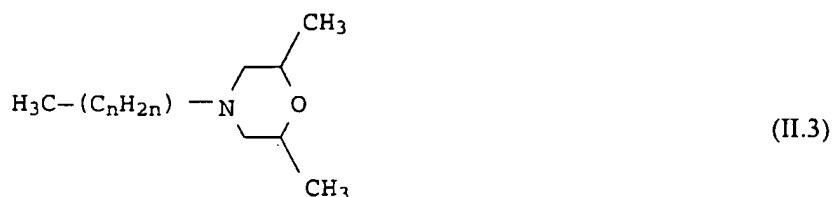
5



10



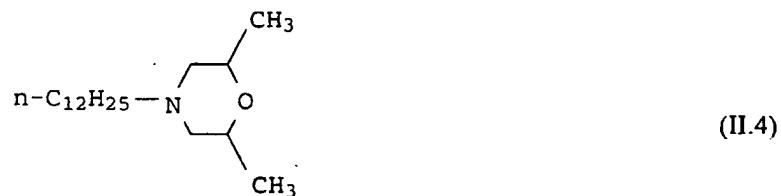
15



20

[n = 10, 11, 12 (60 - 70 %) oder 13]

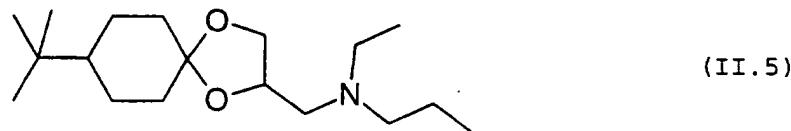
25



30

35

40



und, in Kombination mit b<sub>1</sub>), mindestens eine der Komponenten b<sub>2</sub>) oder b<sub>3</sub>)

45

b<sub>2</sub>) fungizide Wirkstoffe ausgewählt aus den Azolen III.1. bis III.17

5 - 1-[(2RS,4RS;2RS,4SR)-4-brom-2-(2,4-dichlorphenyl)tetrahydrafuryl]-1H-1,2,4-triazol (III.1)

10 - 2-(4-Chlorphenyl)-3-cyclopropyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-butan-2-ol (III.2)

15 - (±)-4-Chlor-4-[4-methyl-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-phenyl-4-chlorphenylether (III.3)

20 - (E)-(R,S)-1-(2,4-dichlorphenyl)-4,4-dimethyl-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)pent-1-en-3-ol (III.4)

25 - (Z)-2-(1H-1,2,4-Triazol-1-ylmethyl)-2-(4-fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-oxiran (III.5)

30 - 4-(4-Chlorphenyl)-2-phenyl-2-(1H-1,2,4-triazolylmethyl)-butyronitril (III.6)

35 - 3-(2,4-dichlorphenyl)-6-fluor-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)chinazolin-4(3H)-on (III.7)

40 - Bis(4-fluorphenyl)(methyl)(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)silan (III.8)

45 - (R,S)-2-(2,4-Dichlorphenyl)-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-hexan-2-ol (III.9)

45 - (1RS,5RS;1RS,5SR)-5-(4-chlorbenzyl)-2,2-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)cyclopentanol (III.10)

45 - N-Propyl-N-[2-(2,4,6-trichlorphenoxy)ethyl]imidazol-1-carboxamid (III.11)

45 - (±)-1-[2-(2,4-dichlorphenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol (III.12)

45 - (R,S)-1-(4-chlorphenyl)-4,4-dimethyl-3-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-pentan-3-ol (III.13)

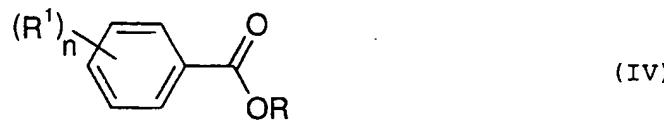
## 26

- $(\pm)$ -2-(2,4-Dichlorphenyl)-3-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-propyl-1,1,2,2-tetrafluorethylether (III.14) und
- 5 - (E)-1-[1-[[4-Chlor-2-(trifluoromethyl)-phenyl]imino]-2-propoxyethyl]-1H-imidazol (III.15)
- 10 - (RS)-2,4'-Difluor- $\alpha$ -(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-benzhydryl-alkohol (III.16)
- 2-p-Chlorphenyl-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-hexanenitril (III.17)
- 15 - 1-(2,4-dichloro- $\beta$ -propylphenethyl)-1H-1,2,4-triazole (III.18)

und/oder

20 b<sub>3</sub>) Benzoesäureester der allgemeinen Formel IV

25



wobei die Substituenten die folgenden Bedeutungen haben:

n einen Wert von 0 bis 3

30

R C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl-

R<sup>1</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alkyl-, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy.

35

2. Mehrphasige wässrige Suspensionsemulsionen nach Anspruch 1, enthaltend 5 bis 15 Gew.% eines Wirkstoffs der Formeln III.9, III.12 und/oder III.18.

40

3. Mehrphasige wässrige Suspensionsemulsionen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Öl-Phasendichte der in der Emulsion b) enthaltenen Komponenten im Bereich von 0,95 bis 1,05 g/cm<sup>3</sup> liegt.

45

4. Mehrphasige wässrige Suspensionsemulsionen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend in der Komponente b eine Mischung aus einem Wirkstoff der Formel II und einem Azolwirkstoff

ausgewählt aus III.9, III.12 und III.18 im Gewichtsverhältnis  
1,5:1 bis 5<.1.

5. Verwendung der mit Wasser verdünnten mehrphasigen wäßrigen Suspensionsemulsionen nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Behandlung von Holz gegen holzschädigende Pilze durch Sprühen, Fluten, Tauchen odere andere an sich bekannte Verfahren.
- 10 6. Verwendung der mit Wasser verdünnten mehrphasigen wäßrigen Suspensionsemulsionen nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als Fungizide im Pflanzenschutz.

15

20

25

30

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No <b>PCT/EP 99/04968</b>		
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
IPC 7 A01N43/52 A01N47/38 A01N43/78 A01N43/30 A01N33/08 A01N33/04 A01N43/653 A01N43/50 A01N37/10 A01N25/04 B27K3/50 //((A01N43/52, 47:38, 43:653, 43:50, 43:30, 37:10, 33:08, <small>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</small>		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
<small>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)</small> IPC 7 A01N B27K		
<small>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</small>		
<small>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)</small>		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 013 748 A (RADTKE DAMIEN ET AL) 7 May 1991 (1991-05-07) See: column 2, line 45-column 4, Line 12; column 6, line 43-45; column 10, Line 47-column 11, line 22 and example. --- EP 0 289 356 A (ICI PLC) 2 November 1988 (1988-11-02) page 3; examples 4, 11-13 --- EP 0 261 492 A (HOECHST AG) 30 March 1988 (1988-03-30) page 2, line 48 -page 3, line 32; example 35 --- -/-	1-6 1-6 1-6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
<small>* Special categories of cited documents :</small>		
<small>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</small>		
<small>"E" earlier document but published on or after the international filing date</small>		
<small>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</small>		
<small>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</small>		
<small>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</small>		
<small>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</small>		
<small>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</small>		
<small>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</small>		
<small>"&amp;" document member of the same patent family</small>		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
27 October 1999	04/11/1999	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Klaver, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP 99/04968

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
**IPC 7 33:04, (A01N47/38, 47:38, 43:653, 43:50, 43:30, 37:10, 33:08, 33:04),**  
**(A01N43/78, 47:38, 43:653, 43:50, 43:30, 37:10, 33:08, 33:04)**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 88 06841 A (CHINOIN GYOGYSZER ES VEGYESZET) 22 September 1988 (1988-09-22) page 2, line 14 -page 3, line 26; examples 1, 4, 5</p> <p>---</p> <p>WO 95 01722 A (BASF AG ;WIGGER AUGUST (DE); FRICKE HANS MICHAEL (DE); KARDORFF UW) 19 January 1995 (1995-01-19) cited in the application</p> <p>See: page 2, line 25-page3, line 18; Page 7, line 15-page 8, line 2; Table 2; example 2.</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>	1-6
A		1-6

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

**\* Special categories of cited documents :**

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 October 1999

Date of mailing of the international search report

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Klaver, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 99/04968

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 97 39865 A (WOLMAN GMBH DR ; GOETTSCHE REIMER (DE); BORCK HANS (DE); KOBER REIN) 30 October 1997 (1997-10-30) cited in the application</p> <p>See: page 5, line 11-22; page 6, line 8-10.</p> <p>-----</p>	1-6

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members				Inte ional Application No
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	PCT/EP 99/04968
US 5013748	A 07-05-1991	FR 2626740 A AT 75372 T EP 0328466 A FI 890582 A JP 1308212 A PT 89642 B	11-08-1989 15-05-1992 16-08-1989 09-08-1989 12-12-1989 28-02-1994	
EP 0289356	A 02-11-1988	AT 90507 T AU 608600 B AU 1534088 A CA 1326631 A DE 3881753 A DE 3881753 T DK 235388 A ES 2054802 T GR 3008167 T JP 1117802 A JP 2858753 B US 5139773 A ZA 8803090 A	15-07-1993 11-04-1991 03-11-1988 01-02-1994 22-07-1993 07-10-1993 30-10-1988 16-08-1994 30-09-1993 10-05-1989 17-02-1999 18-08-1992 31-10-1988	
EP 0261492	A 30-03-1988	DE 3631558 A AT 131002 T AU 599701 B AU 7847687 A CA 1302106 A DE 3751627 D DK 485787 A ES 2082741 T JP 2593886 B JP 63083001 A SK 409191 A US 5074905 A ZA 8706954 A	31-03-1988 15-12-1995 26-07-1990 24-03-1988 02-06-1992 18-01-1996 18-03-1988 01-04-1996 26-03-1997 13-04-1988 06-04-1994 24-12-1991 21-03-1988	
WO 8806841	A 22-09-1988	CA 1336809 A AU 604106 B AU 1399488 A CN 1028343 B DE 3874462 A EP 0305442 A JP 2582885 B JP 2503311 T US 4988693 A US 5043338 A AT 80257 T CZ 8801534 A CZ 9001682 A DD 271256 A EG 18602 A RU 2058077 C	29-08-1995 06-12-1990 10-10-1988 10-05-1995 15-10-1992 08-03-1989 19-02-1997 11-10-1990 29-01-1991 27-08-1991 15-09-1995 15-10-1997 15-10-1997 30-08-1989 30-06-1993 20-04-1996	
WO 9501722	A 19-01-1995	DE 4322211 A AT 157218 T AU 7383594 A BR 9406879 A CA 2166475 A CN 1126422 A	12-01-1995 15-09-1997 06-02-1995 02-04-1996 19-01-1995 10-07-1996	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

## Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 99/04968

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9501722 A		CZ 9503463 A DE 59403885 D DK 707445 T EP 0707445 A ES 2107851 T FI 960012 A HR 940384 A HU 73646 A,B JP 8512296 T PL 312301 A SK 166195 A US 5672564 A	17-04-1996 02-10-1997 06-10-1997 24-04-1996 01-12-1997 02-01-1996 30-04-1997 30-09-1996 24-12-1996 15-04-1996 08-05-1996 30-09-1997
WO 9739865 A	30-10-1997	AU 2387297 A CA 2251534 A EP 0898506 A	12-11-1997 30-10-1997 03-03-1999

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/04968

<b>A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 A01N43/52 A01N47/38 A01N43/78 A01N43/30 A01N33/08 A01N33/04 A01N43/653 A01N43/50 A01N37/10 A01N25/04 B27K3/50 // (A01N43/52, 47:38, 43:653, 43:50, 43:30, 37:10, 33:08, Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK						
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 A01N B27K						
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen						
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)						
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>						
Kategorie: Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile		Betr. Anspruch Nr.				
A	US 5 013 748 A (RADTKE DAMIEN ET AL) 7. Mai 1991 (1991-05-07) siehe: Spalte 2, Zeile 45 - Spalte 4, Zeile 12; Spalte 6, Zeile 43 - 45; Spalte 10, Zeile 47 - Spalte 11, Zeile 22 sowie das Beispiel. --- EP 0 289 356 A (ICI PLC) 2. November 1988 (1988-11-02) Seite 3; Beispiele 4,11-13 --- EP 0 261 492 A (HOECHST AG) 30. März 1988 (1988-03-30) Seite 2, Zeile 48 -Seite 3, Zeile 32; Beispiel 35 --- -/-			1-6 1-6 1-6		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen			<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie			
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll, oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist			"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist			
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 27. Oktober 1999			Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 04/11/1999			
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 551 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016			Bevollmächtigter Bediensteter Klaver, J.			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 99/04968

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 33:04), (A01N47/38, 47:38, 43:653, 43:50, 43:30, 37:10, 33:08, 33:04),  
(A01N43/78, 47:38, 43:653, 43:50, 43:30, 37:10, 33:08, 33:04)

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>3</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 88 06841 A (CHINON GYOGYSZER ES VEGYESZET) 22. September 1988 (1988-09-22) Seite 2, Zeile 14 -Seite 3, Zeile 26; Beispiele 1,4,5 ---	1-6
A	WO 95 01722 A (BASF AG ;WIGGER AUGUST (DE); FRICKE HANS MICHAEL (DE); KARDORFF UW) 19. Januar 1995 (1995-01-19) in der Anmeldung erwähnt siehe: Seite 2, Zeile 25 - Seite 3, Zeile 18; Seite 7, Zeile 15 - Seite 8, Zeile 2; Tabelle 2; Beispiel 2. --- -/-	1-6

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt).
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindender Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindender Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- S\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Oktober 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Klaver, J

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 99/04968

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie <sup>1</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 97 39865 A (WOLMAN GMBH DR ;GOETTSCHE REIMER (DE); BORCK HANS (DE); KOBER REIN) 30. Oktober 1997 (1997-10-30) in der Anmeldung erwähnt siehe: Seite 5, Zeile 11 - 22; Seite 6, Zeile 8 - 10. -----	1-6

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 99/04968

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5013748 A	07-05-1991	FR 2626740 A AT 75372 T EP 0328466 A FI 890582 A JP 1308212 A PT 89642 B	11-08-1989 15-05-1992 16-08-1989 09-08-1989 12-12-1989 28-02-1994
EP 0289356 A	02-11-1988	AT 90507 T AU 608600 B AU 1534088 A CA 1326631 A DE 3881753 A DE 3881753 T DK 235388 A ES 2054802 T GR 3008167 T JP 1117802 A JP 2858753 B US 5139773 A ZA 8803090 A	15-07-1993 11-04-1991 03-11-1988 01-02-1994 22-07-1993 07-10-1993 30-10-1988 16-08-1994 30-09-1993 10-05-1989 17-02-1999 18-08-1992 31-10-1988
EP 0261492 A	30-03-1988	DE 3631558 A AT 131002 T AU 599701 B AU 7847687 A CA 1302106 A DE 3751627 D DK 485787 A ES 2082741 T JP 2593886 B JP 63083001 A SK 409191 A US 5074905 A ZA 8706954 A	31-03-1988 15-12-1995 26-07-1990 24-03-1988 02-06-1992 18-01-1996 18-03-1988 01-04-1996 26-03-1997 13-04-1988 06-04-1994 24-12-1991 21-03-1988
WO 8806841 A	22-09-1988	CA 1336809 A AU 604106 B AU 1399488 A CN 1028343 B DE 3874462 A EP 0305442 A JP 2582885 B JP 2503311 T US 4988693 A US 5043338 A AT 80257 T CZ 8801534 A CZ 9001682 A DD 271256 A EG 18602 A RU 2058077 C	29-08-1995 06-12-1990 10-10-1988 10-05-1995 15-10-1992 08-03-1989 19-02-1997 11-10-1990 29-01-1991 27-08-1991 15-09-1995 15-10-1997 15-10-1997 30-08-1989 30-06-1993 20-04-1996
WO 9501722 A	19-01-1995	DE 4322211 A AT 157218 T AU 7383594 A BR 9406879 A CA 2166475 A CN 1126422 A	12-01-1995 15-09-1997 06-02-1995 02-04-1996 19-01-1995 10-07-1996

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/04968

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9501722 A		CZ 9503463 A DE 59403885 D DK 707445 T EP 0707445 A ES 2107851 T FI 960012 A HR 940384 A HU 73646 A,B JP 8512296 T PL 312301 A SK 166195 A US 5672564 A	17-04-1996 02-10-1997 06-10-1997 24-04-1996 01-12-1997 02-01-1996 30-04-1997 30-09-1996 24-12-1996 15-04-1996 08-05-1996 30-09-1997
WO 9739865 A	30-10-1997	AU 2387297 A CA 2251534 A EP 0898506 A	12-11-1997 30-10-1997 03-03-1999